

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭62-153344

⑤ Int. Cl.⁴ 識別記号 庁内整理番号 ④ 公開 昭和62年(1987)7月8日
C 08 L 81/02 L R G 2102-4 J
// (C 08 L 81/02
23:02) 審査請求 未請求 発明の数 1 (全6頁)

⑬ 発明の名称 ポリフェニレンスルフィド組成物

⑭ 特 願 昭60-292802

⑮ 出 願 昭60(1985)12月27日

⑯ 発 明 者 小 林 裕 和 名古屋市港区大江町9番地の1 東レ株式会社名古屋事業場内

⑰ 発 明 者 岸 本 彰 彦 名古屋市港区大江町9番地の1 東レ株式会社名古屋事業場内

⑱ 出 願 人 東 レ 株 式 会 社 東京都中央区日本橋室町2丁目2番地

明 細 書

1. 発明の名称

ポリフェニレンスルフィド組成物

2. <特許請求の範囲>

100℃以上の熱水により処理されたポリフェニレンスルフィド樹脂に、 α -オレフィン60～99.5重量%および α 、 β -不飽和酸のグリシジルエステル0.5～40重量%を必須成分とするオレフィン系共重合体を含有せしめることを特徴とするポリフェニレンスルフィド組成物。

3. 発明の詳細な説明

<産業上の利用分野>

本発明は、衝撃特性の改良されたポリフェニレンスルフィド樹脂組成物に関するものであり、更に詳しくは、特定のポリフェニレンスルフィド樹脂にオレフィン系共重合体を含有せしめることにより衝撃特性の改良されたポリフェニレンスルフィド樹脂組成物に関するものである。

<従来の技術>

従来、衝撃特性の改善されたポリフェニレンス

ルフィド樹脂組成物としては、特開昭58-154757号公報に、 α -オレフィンと α 、 β -不飽和酸のグリシジルエステルからなるオレフィン系共重合体を配合せしめてなる組成物が開示されている。

<発明が解決しようとする問題点>

しかしながら、前記公報記載の組成物においても衝撃特性の改善効果は不十分である。更に詳述すると、従来知られているように通常のポリフェニレンスルフィド樹脂の分子鎖は反応性に乏しいため、前記公報記載のオレフィン系共重合体のようなエポキシ基を含む反応性に富んだゴム成分を配合しても、ポリフェニレンスルフィドとの界面の付着が不十分であるため、十分な衝撃特性の改善効果が得られていないのが現状である。そこで本発明者らは、ゴム成分の衝撃特性改善効果の顕著なポリフェニレンスルフィド樹脂組成物を得ることを目的として鋭意検討を行い、特定のポリフェニレンスルフィド樹脂に特定のゴムを配合することによりこの目的が達せられることを見出し、

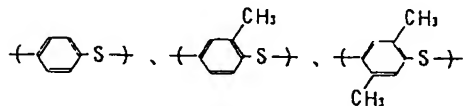
本発明に到達した。

<問題点を解決するための手段>

すなわち本発明は、100℃以上の熱水により処理されたポリフェニレンスルフィド樹脂に、 α -オレフィン60～99.5重量%および α 、 β -不飽和酸のグリシジルエステル0.5～40重量%を必須成分とするオレフィン系共重合体を含有せしめることを特徴とするポリフェニレンスルフィド組成物を提供するものである。

本発明で使用するポリフェニレンスルフィド(以下PPSと称する)とは、構造式 $\text{-(C}_6\text{H}_4\text{-S)-}$ で示される繰返し単位を70モル%以上、より好ましくは90モル%以上を含む重合体であり、上記繰返し単位が70モル%未満では耐熱性が損われるため好ましくない。

PPSは一般に、特公昭45-3368号公報で代表される製造法により得られる比較的分子量の小さい重合体と、特公昭52-12240号公報で代表される製造法により得られる本質的に線状で比較的高分子量の重合体等があり、前記特公



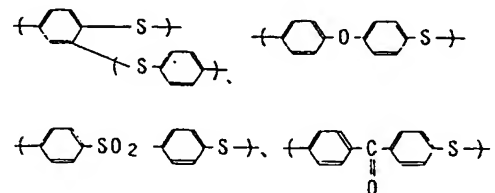
本発明で用いられるPPSの溶融粘度は、成形品を得ることが可能であれば特に制限はないが、PPS自体の靱性の面では100ポアズ以上のものが、成形性の面では10,000ポアズ以下のものがより好ましく用いられる。

本発明において使用するPPSを熱水処理するにあたり、熱水の温度を100℃以上、より好ましくは120℃以上、さらに好ましくは150℃以上、特に好ましくは170℃以上とすることが重要であり、100℃未満ではPPSの好ましい化学的変性の効果が小さいため好ましくない。

本発明の熱水洗浄によるPPSの好ましい化学的変性の効果を発現するため、使用する水は蒸留水あるいは脱イオン水であることが好ましい。熱水処理の操作は、通常、所定量の水に所定量のPPSを投入し、圧力容器内で加熱、攪拌するこ

昭45-3368号公報記載の方法で得られた重合体においては、重合後酸素雰囲気下において加熱することにより、あるいは過酸化剤等の架橋剤を添加して加熱することにより高重合度化して用いることも可能であり、本発明においてはかかる方法により得られたPPSを用いることも可能であるが、本発明の効果が顕著であること、および、PPS自体の靱性がすぐれるという理由で、前記特公昭52-12240号公報で代表される製造法により得られる本質的に線状で比較的高分子量の重合体が、より好ましく用いられ得る。

また、PPSはその繰返し単位の30モル%未満を下記の構造式を有する繰返し単位等で構成することが可能である。



とにより行われる。PPSと水との割合は、水の多い方が好ましいが、通常、水1ℓに対し、PPS200g以下の浴比が選択される。

また、処理の雰囲気は、末端基の分解は好ましくないで、これを回避するため不活性雰囲気下とすることが好ましい。更に、この熱水処理操作を終えたPPSは、残留している成分を物理的に除去するため温水で数回洗浄するのが好ましい。

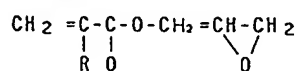
本発明で熱水処理に供するPPSは粉粒体であることが好ましく、特に微細な粉粒体であることが処理の効率上好ましい。通常公知の方法で製造されるPPSは粉粒体の形で得られるため、これらをベレタイズすることなく用いて熱水処理供するのが好ましく、必要によっては、分級あるいは粉碎して用いることも可能である。

また、重合後の湿潤状態のPPSをそのまま熱水処理に供することも可能である。

また本発明で用いるPPSには、本発明の効果を損なわない範囲で、酸化防止剤、熱安定剤、潤滑剤、結晶核剤、紫外線防止剤、着色剤などの通常

の添加剤および少量の多種ポリマを添加することができ、更に、PPSの架橋度を制御する目的で、通常の過酸化剤および、特開昭59-131650号公報に記載されているチオホスフィン酸金属塩等の架橋促進剤または特開昭58-204045号公報、特開昭58-204046号公報等に記載されているジアルキル錫ジカルボキシレート、アミノトリアゾール等の架橋防止剤を配合することも可能である。

本発明で用いるオレフィン系共重合体とは α -オレフィンと α 、 β -不飽和酸のグリシジルエステルからなる共重合体であり、ここでいう α -オレフィンとはエチレン、プロピレン、ブテン-1などが挙げられるが、エチレンが好ましく用いられる。また、 α 、 β -不飽和酸のグリシジルエステルとは、一般式



(Rは水素原子または低級アルキル基を示す)
で示される化合物であり、具体的にはアクリル酸

30重量%を越えるとPPSの強度、剛性、耐熱性が損なわれる恐れが生ずるばかりでなく、熔融混練時にゲル化を生じ、押出安定性、成形性が損われる傾向が生じるので、PPS70~97重量%に対し、オレフィン系共重合体30~3重量%が好ましく、より好ましくはPPS75~95重量%に対し、オレフィン系共重合体25~5重量%、特にPPS80~90重量%に対し、オレフィン系共重合体20~10重量%の範囲を好ましく選択することができる。

本発明において、繊維状および/または粒状の強化剤は必須成分ではないが、必要に応じてPPSとオレフィン系共重合体の合計100重量部に対して300重量部を越えない範囲で配合することが可能であり、通常10~300重量部の範囲で配合することにより強度、剛性、耐熱性、寸法安定性等の向上を図ることが可能である。

かかる繊維状強化剤としては、ガラス繊維、シラスガラス繊維、アルミナ繊維、炭化珪素繊維、セラミック繊維、アスベスト繊維、石こう繊維、

グリシジル、メタクリル酸グリシジル、エタクリル酸グリシジルなどが挙げられるが、なかでもメタクリル酸グリシジルが好ましく使用される。オレフィン系共重合体における α 、 β -不飽和酸のグリシジルエステルの共重合量は0.5~40重量%、特に3~30重量%が好ましく、0.5重量%未満では目的とする効果が得られず、40重量%を越えるとPPSとの熔融混練時にゲル化を生じ、押出安定性、成形性および機械的特性が低下するため好ましくない。

また、オレフィン系共重合体には40重量%以下で、かつ、本発明の目的を損なわない範囲で、更に共重合可能な他の不飽和モノマ、例えば、ビニルエーテル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、アクリル酸メチル、メタクリル酸メチル、アクリロニトリル、スチレンなどを共重合せしめてもよい。

PPSとオレフィン系共重合体を配合する割合に特に制限はないが、オレフィン系共重合体が3重量%未満では目的とする効果が得にくく、また、

金属繊維等の無機繊維および炭素繊維が挙げられる。

また粒状の強化剤としては、ワラストナイト、セリサイト、カオリン、マイカ、クレー、ベントナイト、アスベスト、タルク、アルミナシリケートなどの珪酸塩、アルミナ、塩化珪素、酸化マグネシウム、酸化ジルコニウム、酸化チタンなどの金属酸化物、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、ドロマイトなどの炭酸塩、硫酸カルシウム、硫酸バリウムなどの硫酸塩、ガラス・ビーズ、窒化ホウ素、炭化珪素、サロヤン、シリカなどが挙げられ、これらは中空であってもよい。これら強化剤は2種以上を併用することが可能であり、必要によりシラン系およびチタン系などのカップリング剤で予備処理して使用することができる。

本発明の組成物の調製手段は特に制限はないが、PPSとオレフィン系共重合体と強化剤とをPPSの融点以上の温度で、押出機内で熔融混練後、ペレタイズする方法が代表的である。

なお、熔融混練温度は280~340℃が好ま

しく、280℃未満ではPPSの溶融が不十分になることがあり、340℃を越えるとオレフィン系共重合体の熱劣化およびゲル化することがあるので注意を要する。

以下に実施例を挙げて本発明をさらに詳細に説明する。

<実施例>

参考例1 (PPSの重合)

オートクレーブに硫化ナトリウム3.26kg(25モル、結晶水40%を含む)、水酸化ナトリウム4g、酢酸ナトリウム三水和物1.36kg(約10モル)およびN-メチル-2-ピロリドン(以下NMPと略称する)7.9kgを仕込み、攪拌しながら徐々に205℃まで昇温し、水1.36kgを含む留出水約1.5lを除去した。残留混合物に1.4-ジクロロベンゼン3.75kg(25.5モル)およびNMP2kgを加え、265℃で4時間加熱した。反応生成物を70℃の温水で5回洗浄し、80℃で24時間減圧乾燥して、溶融粘度約2500ポアズ(320℃、剪断速度

したスクリュ-インライン型射出成形機に供給し、金型温度140~150℃の条件で機械特性評価用試験片を成形した。

得られた試験片について測定したアイゾット衝撃強度(ASTM D-256)、熱変形温度(ASTM D-648)は第1表に記載の通りであり、衝撃強度が極めて大きく、かつ、オレフィン系共重合体を配合しないものに比べ熱変形温度の低下は小さかった。

比較例1~2

参考例1で得られたPPS粉末をそのまま(比較例1)および、実施例1と同様の方法で熱水処理し、洗浄、乾燥したもの(比較例2)を用い、オレフィン系共重合体を配合することなく、ペレタイズ、射出成形を行った試験片について評価したアイゾット衝撃強度、熱変形温度は第1表に記載のとおりであった。

比較例3

実施例1で参考例1で得られたPPS粉末を熱水処理して用いた代りに、参考例1で得られたP

1000秒⁻¹)の粉末状PPS約2kgを得た。

このPPS粉末中の全ナトリウム含有量は1.130ppmであった。

同様の操作を繰返し、以下に記載の実施例に供した。

実施例1

参考例1で得られたPPS粉末2kgと脱イオン水10lとをオートクレーブに仕込み、常圧で密閉したのち、180℃まで昇温し、攪拌しながら約30分間保温したのち冷却した。内容物を取りだし濾過し、更に、70℃の脱イオン水約10lの中にPPSを浸漬、攪拌し、濾過する操作を5回繰返したのち、120℃で24時間減圧乾燥し、粉末状とした。

この粉末と、エチレン-メタクリル酸グリシジル(88/12重量比)共重合体(以下オレフィン系共重合体と略称する)を80対20の重量比でドライブレンドし、290~310℃に設定したスクリュ-押出機により溶融混合し、ペレタイズした。次にペレットを290~300℃に設定

PPS粉末をそのまま用いたことのほかは実施例1と全く同様の方法で、オレフィン系共重合体と溶融混合、ペレタイズ、射出成形を行った試験片について評価したアイゾット衝撃強度、熱変形温度は第1表に記載のとおりであった。

実施例2~4、比較例4

実施例1で、参考例1で得られたPPS粉末を熱水処理する際に温度を180℃とした代りに第1表に記載の温度としたことのほかは、実施例1と全く同様の操作を行い試験片を得た。

得られた試験片について評価した特性値は第1表の通りであった。

実施例5

実施例1でエチレン-メタクリル酸グリシジル(88/12重量比)共重合体を用いた代りに、共重合比が94/6(重量比)の共重合体を用いたことのほかは、実施例1と全く同様の操作を行い、試験片を得た。得られた試験片について評価した特性値は第1表記載のとおりであった。

実施例6

実施例1でオレフィン系共重合体の配合割合を20重量%とした代りに、10重量%としたことのほかは実施例1と全く同様の操作を行った。得られた試験片について評価した特性値は第1表記載のとおりであった。

実施例7～8

実施例1と同様の方法で熱水処理を行ったPPS粉末と、オレフィン系共重合体とガラス繊維とを第1表に記載の割合で実施例1と全く同様の方法で熔融混合、ペレタイズ、射出成形を行い、得られた試験片について評価した特性値は第1表に記載のとおりであった。

比較例5～6

参考例1で得られたPPSとガラス繊維(比較例5)、参考例1で得られたPPSとオレフィン系共重合体とガラス繊維(比較例6)とをそれぞれ、第1表に記載した割合で、実施例1と全く同様の方法で熔融混合、ペレタイズ、射出成形し、得られた試験片について評価した特性値は第1表に記載の通りであった。

第1表

No.	PPSの熱水の処理の有無	熱水の温度(℃)	オレフィン系共重合体の共重合比	配 合 割 合			アイソット衝撃強度		熱変形温度 高何重 (18.56kg/cm ²) (℃)
				PPS ²⁾ (重量%)	オレフィン系共重合体 ²⁾ (重量%)	ガラス繊維 ³⁾ (重量%)	カット・ノッチ付 (kg・cm/cm)	ノッチなし (kg・cm/cm)	
実施例1	有	180	88/12	80	20	—	55	120以上	101
2	有	160	88/12	80	20	—	49	120以上	100
3	有	130	88/12	80	20	—	43	120以上	100
4	有	110	88/12	80	20	—	39	120以上	101
5	有	180	94/6	80	20	—	16	120以上	102
6	有	180	88/12	90	10	—	27	120以上	102
7	有	180	88/12	80	20	70	15	47	252
8	有	180	88/12	90	10	70	13	44	253
比較例1	無	—	—	100	0	—	2.2	57	110
2	有	180	—	100	0	—	2.3	55	110
3	無	—	88/12	80	20	—	3.5	59	100
4	有	90	88/12	80	20	—	4.2	68	101
5	無	—	—	100	0	70	6.5	37	256
6	無	—	88/12	80	20	70	6.8	39	253

- 註 1) エチレンとメタクリル酸グリシジルの重量比
 2) PPSとエチレン-メタクリル酸グリシジル共重合体との合計中の割合(重量%)
 3) PPSとエチレン-メタクリル酸グリシジル共重合体との合計100重量部に対する割合(重量部)

実施例9

実施例1と同様の方法で熱水処理を行ったPPS粉末と、オレフィン系共重合体とポリエチレンとを80対10対10の重量比でドライブレンドし、以下、実施例1と全く同様の方法で熔融混合、ペレタイズ、射出成形を行い試験片を得た。得られた試験片について評価したカット・ノッチ付アイソット衝撃強度は $32 \text{ Kg} \cdot \text{cm} / \text{cm} \cdot \text{ノッチ}$ であり、熱変形温度(高荷重)は 103°C である。

実施例10

実施例9でポリエチレンを用いた代りに、無水マレイン酸をグラフトしたポリエチレン-ポリプロピレン共重合体(三井石油化学工業(株)製“N-タフマー”MP-0610)を用いたことのほかは、実施例9と全く同様の方法で試験片を得た。得られた試験片について評価したカット・ノッチ付アイソット衝撃強度は、 $37 \text{ Kg} \cdot \text{cm} / \text{cm} \cdot \text{ノッチ}$ であり、熱変形温度(高荷重)は 102°C であった。

<発明の効果>

本発明により、耐衝撃性が極めて優れたポリフェニレンスルフィド樹脂組成物が得られるようになった。

特許出願人 東レ株式会社